

学校编码: 10384

分类号\_\_\_\_\_密级\_\_\_\_\_

学 号: X2012193033

UDC \_\_\_\_\_

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

聚烯烃薄膜粘结剂的制备和应用研究

Study on Preparation and Application of Adhesive for

Polyolefin Film

谢 东 权

指导教师姓名: 岳 光 辉 副教授

专 业 名 称: 材 料 工 程

论文提交日期: 2015 年 04 月

论文答辩日期: 2015 年 月

答辩委员会主席: \_\_\_\_\_

评 阅 人: \_\_\_\_\_

2015 年 4 月

## 厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为( )课题(组)的研究成果,获得( )课题(组)经费或实验室的资助,在( )实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

## 厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

（        ） 1.经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，  
于        年        月        日解密，解密后适用上述授权。

（        ） 2.不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年        月        日

## 摘要

由于具有较高的机械强度、良好的化学稳定性、较好的电绝缘性、优良的加工性等优势，聚烯烃塑料广泛应用于社会生活中。在众多的聚烯烃塑料制品中，最为常见的产品是薄膜制品，包括聚乙烯薄膜、聚丙烯薄膜、多层共挤聚烯烃薄膜等。为了获得更优异的性能，实际应用中一般将聚烯烃薄膜与自身或者其他薄膜（如铝箔、聚酰胺薄膜、聚酯薄膜等）进行复合使用。目前，在复合过程中常用的聚烯烃薄膜粘结剂存在以下两个问题：1、环保问题：目前国内广泛使用的酯溶型聚氨酯粘结剂可能含有异氰酸酯单体的残留，而水性粘结剂由于干燥速度慢、粘结强度低等先天缺陷，适用面较为狭窄。2、粘结强度不高：目前在市面上出售的聚烯烃粘结剂提供的 T 型剥离强度大多在 5N/15mm 以下，很难达到一些特殊的领域的需求（粘结剂需要提供 10 N/15mm 以上的 T 型剥离强度）。

针对上述的第一个问题，本文制备了一种氨基封端聚氨酯，并将其做为主剂制备出醇溶型的聚氨酯粘结剂；在粘结剂中设计了氨基基团、在聚烯烃薄膜表面引入了酸酐基团，通过两种基团反应产生的键合力来获得较好的粘结效果。研究表明，所制备的醇溶型粘结剂与预先的设计相吻合，当聚烯烃薄膜表面存在酸酐基团时，提供的 T 型剥离强度可达 7 N/15mm。而且，粘结剂中氨基基团含量越多，粘结性能越好。

针对上述的第二个问题，本文用羟基树脂配合异氰酸酯固化剂制备了一种高粘结强度的聚氨酯粘结剂，在粘结剂中设计了异氰酸酯基团、并对聚烯烃薄膜表面进行低温等离子处理来引入羟基等官能团，也通过两种基团反应产生的键合力来提高粘结强度。研究表明，聚烯烃薄膜表面进行低温等离子体处理可以提高表面能，并引入大量的极性基团；用缩二脲型 HDI 固化剂制备的粘结剂能提供高达 22N/15mm 的 T 型剥离强度，优于三聚体型 IPDI 固化剂的 11N/15mm。

关键词：聚烯烃粘结剂；醇溶型；高粘结强度；

## Abstract

Because of the advantages of high mechanical strength, good chemical stability, strong electrical insulation, excellent processability, polyolefin plastics are widely used in many aspects of social life. In numerous polyolefin plastic products, the most common product is film, such as polyethylene film, polypropylene film, multi-layer co-extrusion polyolefin film etc. In order to achieve more excellent performance, polyolefin film are generally laminated with themselves or other films, such as aluminum foil, polyamide film, polyester film and so on. When laminated, there are two problems of adhesive used for polyolefin film as following: 1 environmental issues: Currently, the ester-soluble polyurethane adhesive for polyolefin film that domestic used may contain residual isocyanate monomer. And the applicable scope of water based adhesive is relatively narrow, because of the birth defects of slow drying, low adhesive strength. 2 low adhesive strength: Polyolefin material is difficult to cohere because of its low polarity, low surface energy, high crystalline, the existence of weak interface layer. Therefore, on the market, T-peeling strength provided by adhesive for polyolefin film is below 5 N/15mm. However, adhesive sometimes is needed to provide more than 10 N/15mm of T-peeling strength in some special field.

To solve the first problems above, amino-terminated polyurethane were synthesized. It was used as the main agent, and the alcohol-soluble polyurethane adhesive was prepared. The amino groups of the adhesive were designed and the anhydride groups on the surface of polyolefin film were introduced. The bonding strength was improved through the bonding force which generated in the reaction of two groups. Results show that, the preparation of alcohol-soluble adhesive are in conformity with the design in advance. When the anhydride groups existed on the surface of polyolefin film, the alcohol-soluble adhesive can provide T-peeling strength up to 7N/15mm. Moreover, the more amino groups in the adhesive, the better bonding performance it has.

To solve the second problems above, the polyurethane adhesive with high adhesive strength were prepared by hydroxyl resin as main agent and isocyanate as curing agent. The isocyanate groups were designed in the adhesive and the polyolefin film surface was treated by low temperature plasma to introduce functional groups. Also, the bonding strength was improved through the bonding force which generated in the reaction of two groups. The results showed that low temperature plasma treatment can improve the surface energy of polyolefin film, and a large number of polar groups existed on the surface after processing. The adhesive prepared by biuret type HDI as curing agent can provide T-peeling strength up to 22N/15mm, better than the trimer type IPDI as curing agent which provided 11N/15mm.

Keywords: Adhesive for Polyolefin; Alcohol-soluble Adhesive; High Adhesive Strength

# 目 录

摘 要.....	I
Abstract.....	II
第一章 绪论 .....	1
1.1 粘结机理 .....	1
1.1.1 表面作用力.....	2
1.1.2 表面张力与表面能.....	3
1.1.3 粘结理论.....	6
1.1.4 被粘结物表面处理.....	8
1.2 聚烯烃的粘结 .....	9
1.2.1 聚烯烃难以粘结的原因.....	9
1.2.2 聚烯烃的表面处理.....	9
1.3 聚烯烃粘结剂的状况 .....	12
1.3.1 热熔型聚烯烃粘结剂.....	12
1.3.2 溶剂型聚烯烃粘结剂.....	13
1.4 聚烯烃用聚氨酯粘结剂 .....	15
1.5 本文研究内容及创新点 .....	17
1.5.1 研究内容.....	17
1.5.2 本文创新点.....	18
第二章 实验原料仪器与分析测试方法 .....	19
2.1 实验原料与实验仪器 .....	19
2.1.1 通用实验原料.....	19
2.1.2 实验仪器.....	19
2.2 分析测试方法 .....	20
2.2.1 红外光谱法 (FTIR) .....	20
2.2.2 核磁共振波谱法 (NMR) .....	21
2.2.3 扫描电子显微镜 (SEM) 及电子能谱测试 (EDS) .....	21
2.2.4 热重分析 (TG) 和微商热重分析 (DTG) .....	21
2.2.5 X 射线光电子能谱分析 (XPS) .....	22

2.2.6 T 型剥离强度测试 .....	22
2.2.7 低温等离子体处理.....	23
<b>第三章 醇溶型聚氨酯粘结剂的制备与应用研究 .....</b>	<b>24</b>
3.1 引言 .....	24
3.2 实验部分 .....	24
3.2.1 实验原料.....	24
3.2.2 实验方法.....	25
3.2.3 分析测试方法.....	26
3.3 结果与讨论 .....	26
3.3.1 主剂的制备与表征.....	26
3.3.2 粘结剂的制备与表征.....	29
3.3.3 粘结剂粘结性能测试.....	31
3.3.4 铝箔等离子处理对复合膜 T 型剥离强度的影响 .....	34
3.3.5 主剂中氨基含量对复合膜 T 型剥离强度的影响 .....	36
3.4 小结 .....	38
<b>第四章 高粘结强度聚氨酯粘结剂的制备与应用研究.....</b>	<b>39</b>
4.1 引言 .....	39
4.2 实验部分 .....	39
4.2.1 实验原料与仪器.....	39
4.2.2 实验方法.....	40
4.2.3 测试与表征.....	40
4.3 结果与讨论 .....	41
4.3.1 聚烯烃薄膜的等离子处理.....	41
4.3.2 粘结剂的制备与表征.....	44
4.3.3 粘结剂固化反应终点的确定.....	45
4.3.4 不同异氰酸酯型固化剂对粘结剂性能的影响.....	45
4.3.5 主剂与固化剂不同 NCO/OH 摩尔比对粘结剂性能的影响 .....	50
4.4 小结 .....	55
<b>第五章 结论与展望 .....</b>	<b>56</b>
5.1 结论 .....	56
5.2 展望 .....	56
<b>参考文献.....</b>	<b>57</b>



## Table of Contents

<b>Abstract in Chinese.....</b>	<b>I</b>
<b>Abstract in English .....</b>	<b>II</b>
<b>Chapter I Introduction .....</b>	<b>1</b>
<b>1.1 Adhesion Mechanisms .....</b>	<b>1</b>
1.1.1 Surface Forces.....	2
1.1.2 Surface Tension & Surface Energy .....	3
1.1.3 Adhesive Theory .....	6
1.1.4 Surface treatment of Materials.....	8
<b>1.2 Adhesive of Polyolefin.....</b>	<b>9</b>
1.2.1 Why Polyolefin Difficult to Bond.....	9
1.2.2 Surface treatment of Polyolefin .....	9
<b>1.3 Development of Adhesive for Polyolefin .....</b>	<b>12</b>
1.3.1 Hot Melt Adhesive .....	12
1.3.2 Solvent Adhesive .....	13
<b>1.4 Polyurethane Adhesive for Polyolefin .....</b>	<b>15</b>
<b>1.5 Contents and Innovation of This Work.....</b>	<b>17</b>
1.5.1 Research Contents.....	17
1.5.2 Innovation Point.....	18
<b>Chapter II Experimental Materials&amp; Instruments and Methods of Characterization .....</b>	<b>19</b>
<b>2.1 Experimental Materials&amp; Instruments.....</b>	<b>19</b>
2.1.1 Main Chemical Reagents and Materials .....	19
2.1.2 Experimental Instruments .....	19
<b>2.2 Methods of Characterization .....</b>	<b>20</b>
2.2.1 FTIR.....	20
2.2.2 NMR .....	21
2.2.3 SEM & EDS.....	21
2.2.4 TG & DTG .....	21

2.2.5 XPS .....	22
2.2.6 T-peeling Strength .....	22
2.2.7 Low Temperature Plasma.....	23
<b>Chapter III Alcohol-soluble Polyurethane Adhesive for Polyolefin</b>	<b>24</b>
<b>3.1 Introduction.....</b>	<b>24</b>
<b>3.2 Experiment .....</b>	<b>24</b>
3.2.1 Materials .....	24
3.2.2 Methods of Manufacture .....	25
3.2.3 Measurement and Characterization.....	26
<b>3.3 Results and Discussion.....</b>	<b>26</b>
3.3.1 Preparation and Characterization of Main Agent.....	26
3.3.2 Preparation and Characterization of Adhesive.....	29
3.3.3 Measurement of Bonding Performance of Adhesive .....	31
3.3.4 Influence of Plasma Treatment of Aluminum Foil on T-peeling Strength of Composite Membrane .....	34
3.3.5 Influence of Amino Content of Main Agent on T-peeling Strength of Composite Membrane .....	36
<b>3.4 Chapter Conclusion .....</b>	<b>38</b>
<b>Chapter IV Polyurethane Adhesive with High Adhesive Strength for Polyolefin .....</b>	<b>39</b>
<b>4.1 Introduction.....</b>	<b>39</b>
<b>4.2 Experiment .....</b>	<b>39</b>
4.2.1 Materials and Instruments .....	39
4.2.2 Methods of Manufacture .....	40
4.2.3 Measurement and Characterization.....	40
<b>4.3 Results and Discussion.....</b>	<b>41</b>
4.3.1 Plasma Treatment of Polyolefin Film .....	41
4.3.2 Preparation and Characterization of Adhesive.....	44
4.3.3 Determination of Curing Reaction End Point of Adhesive.....	45
4.3.4 Influence of Different Curing Agent of Isocyanate on Bonding Performance of Adhesive .....	45
4.3.5 Influence of Different NCO/OH Molar Ratio of Main Agent and Curing	

Agent on Bonding Performance of Adhesive .....	50
4.4 Chapter Conclusion .....	55
<b>Chapter V Conclusion and Prospect .....</b>	<b>56</b>
5.1 Conclusion .....	56
5.2 Prospect.....	56
<b>Reference.....</b>	<b>57</b>

## 第一章 绪论

聚烯烃塑料由于原料丰富、价格低廉，产量在通用塑料中一直名列前茅。由于具有较高的机械强度、良好的化学稳定性、较好的电绝缘性、优良的加工性等优势，聚烯烃塑料广泛应用于社会生活中的方方面面，比如包装材料、建筑行业、电气原件以及汽车工业等等<sup>[1]</sup>。在众多的聚烯烃塑料制品中，最为常见的产品是薄膜制品，包括聚乙烯薄膜、聚丙烯薄膜、多层共挤聚烯烃薄膜等。在聚烯烃薄膜中，类型不同则其特性也不同，比如聚乙烯薄膜相比于其他薄膜有更优异的电气性能；而聚丙烯薄膜的热封性则好于其他薄膜。为了获得更优异的性能，一般将聚烯烃薄膜与自身或者其他薄膜，如铝箔、聚酰胺薄膜、聚酯薄膜等进行复合使用。然而，由于聚烯烃材料表面没有极性基团，表面能低、结晶度高，难以使用常用粘结剂和粘结方法将其与其他薄膜进行复合，极大地限制了它的应用。因此，聚烯烃薄膜粘结剂的研究具有很重要的现实意义。

### 1.1 粘结机理<sup>[2,3]</sup>

将粘结剂相和被粘结相形成具有稳定的机械强度的体系即为粘结。它是将粘结剂放置于被粘结物中间，将被粘结物连接在一起的过程。通过粘结剂所得到的组件叫粘结接头。与机械连接方法相比，粘结技术可以避免被粘结物被打孔，降低被粘结物的应力集中现象，保持其原有的物理性能；可以避免机械接头导致的提前疲劳失效问题；可以应用于对冲击敏感的被粘结物；可以在粘结的同时起到密封作用；可以应用于不同电势的被粘结物之间，不会加速材料的腐蚀。另外，聚合物型的粘结剂还可以吸收作用于粘结接头的机械能，从而提高接头的疲劳寿命。

虽然粘结与机械连接方法相比具有不少优势，但是粘结接头的物理性能在很大程度上取决于被粘结物的表面状态以及粘结剂与被粘结物表面之间的作用。因此，有必要先了解物体之间的表面作用力、表面张力与表面能、粘结剂与被粘结物的粘结理论、被粘结物表面处理对粘结的影响。

### 1.1.1 表面作用力<sup>[4]</sup>

粘结与液体和固体表面之间的作用力息息相关，表面作用力的强弱直接影响了粘结强度的大小。这些原子间或分子间作用力主要包括以下几种：

1、静电力：带电原子或分子间产生的力，也叫库仑力。带同种电荷的粒子之间相互排斥；带异种电荷的粒子之间相互吸引。静电力在原子间或者分子间的作用力很强，对离子键和离子晶体的形成有重要的作用。离子键断裂所需的能量一般在 400KJ/mol 以上。

2、范德华力：狭义的分子间作用力，一般分为三种力：取向力，诱导力，色散力。这些作用力存在于分子与分子之间或者惰性气体原子之间，分子间引力反比于分子距离的 6 次方，分子间斥力反比于分子距离的 12 次方。

取向力发生在极性分子之间，是偶极的相互作用。由于电性分布不均匀，极性分子的一端局部带有负电荷，另一端局部带有正电荷。带同种电荷的偶极间相互排斥，带异种电荷的则相互吸引，因此偶极在空间的相对排列方向会发生改变。取向力正比于分子偶极矩的平方，简单来说就是分子极性越大，取向力越大；取向力还和分子所处的温度相关，温度越高，取向力越弱。

诱导力也可以发生在极性分子之间，与取向力不同的是，它还可以在极性分子和非极性分子之间产生。在极性分子之间，除了取向力外，极性分子偶极矩随电子云的变形而增大，诱导偶极从而产生，诱导力也随之产生；在极性分子与非极性分子之间，极性分子偶极产生的电场影响了非极性分子的电子云并使之变形，非极性分子的诱导偶极从而产生，诱导力也随之产生。诱导力只正比于极性分子偶极矩的平方，与非极性分子偶极矩无关，也与温度无关。

色散力在所有分子间都存在，它是由于电子的运动产生的瞬时诱导偶极之间的作用所产生的。色散力与作用单元的极化率有关，束缚电子能力弱的分子之间的色散力大，束缚电子能力强的则色散力小；色散力与作用单元的第一电离势有关，分子内包含的电子数越多，电离势越低，色散力越大，反之则色散力越小；色散力与相互作用距离成反比，相互作用距离越近则色散力越大。

实验证明，对大多数分子来说，色散力起主要作用；只有偶极矩很大的分子，取向力才起主要作用；而诱导力通常是很小的。

3、键合力：原子或分子之间通过共享电子对形成化学键也是表面作用力的一种。通过共享电子对形成的化学键分为共价键和酸碱相互作用两大类。配位共

价键是共价键的一种特殊形式，其中一个原子提供孤电子对，另一个原子提供空轨道。根据路易斯酸碱理论，在配位键成键过程中，能给出电子的，都称为“碱”；能接纳电子的，都称为“酸”。因此，酸碱相互作用严格意义上来说也是共价键的一种。

4、氢键：由电负性的原子共有质子而产生，是广义的分子间作用力的一种。根据 IUPAC 的定义，它主要来源于静电力。它是比范德华力稍强，比共价键和离子键弱很多的相互作用，稳定性弱于共价键和离子键。

对于同一个粘结体系来说，以上几种作用力可能同时存在。哪种作用力起主要作用会因为粘结剂种类、被粘结物种类、粘结过程等因素的差异而有所变化。各种作用力的能量如表 1.1 所示。由表可知，化学键的能量比分子间作用力大得多。然而，在粘结接头中普遍存在的还是分子间作用力。因此，设计粘结接头时，除了考虑化学键的应用，范德华力和氢键的设计也必不可少。

表1.1 各种作用力的能量

类型	作用力种类	能量 (KJ/mol)
范德华力	取向力	4 ~ 21
	诱导力	< 2
	色散力	0.08 ~ 42
键合力	离子键	590 ~ 1050
	共价键	63 ~ 710
氢键	含 F	< 42
	不含 F	10 ~ 26

### 1.1.2 表面张力与表面能

粘结与物体表面张力和表面能也息息相关。物体表面的分子和体相内的分子所处环境不同，因此物体具有表面张力和也具有表面能。表面张力是指形成或扩张单位面积的表面所需的最低能量，因此，表面张力总是自发地降低液体表面积，驱使粗糙的或不平整的液体表面流动成为平滑的表面，使表面自由能降低。表面张力和表面能是物体重要的表面性能，不同的物体表面张力和表面能各不相同，但都趋向于减小物体的表面、降低表面能并到达稳定状态。

对于液体来说，表面张力与表面能数值相同，且具有相同的量纲。液体表面张力的测定方法主要有两种类型：探针法和表面积增加法。表 1.2 列出了常用成膜聚合物的表面张力<sup>[5]</sup>。表面张力越低，表面作用力越小，粘结强度越小，因此偏氟乙烯类粘结剂的粘结力低于丙烯酸酯类粘结剂。

表1.2 常用成膜聚合物的表面张力[mN/m]

成膜聚合物	表面张力	成膜聚合物	表面张力
环氧树脂	45~60	聚甲基丙烯酸羟乙酯	37
氨基树脂	42~58	聚甲基丙烯酸乙酯	36
氯化橡胶	57	聚丙烯酸乙酯	37
醇酸树脂	33~60	聚丙烯酸乙基己酯	30
无油醇酸树脂	47	硝基纤维	38
65%豆油脂肪酸醇酸树脂	37	聚酯酸乙烯	37
脲醛树脂	45	醋酸丁酸纤维	34
聚偏氯乙烯	40	聚偏氟乙烯	33
聚甲基丙烯酸甲酯	41		

对于固体来说，表面张力和表面能则有所不同。从热力学观点看，固体表面很少能处于真正热力学平衡状态，而且固体表面比液体表面要复杂很多，因此适用于液体表面的表征方法不能用于固体表面，也无法对固体的表面张力和表面能进行直接的测定。虽然直接测定较为艰难，但是现在已经有不少间接测定的方法。接触角测定是间接方法中最简单的方法，它是研究粘结剂和粘结技术的基础。接触角即图 1.1 中的  $\theta$ ，它位于固、液、气三相交界处，是固液界面上  $\gamma_{SL}$  与气液界面上  $\gamma_{LG}$  的夹角。

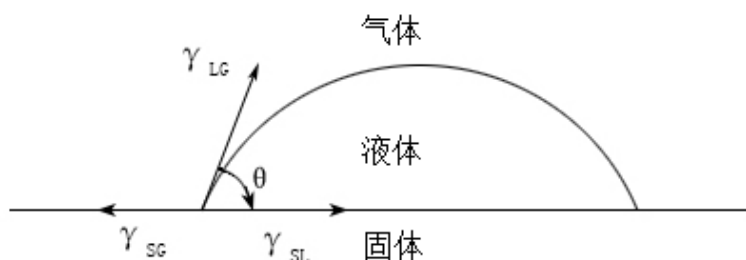


图 1.1 接触角的示意图

当固、液、气三相体系处于平衡状态时，接触角与三个界面的表面能有如下关系，即杨氏方程。

$$\gamma_{SG} = \gamma_{LG} \cos \theta + \gamma_{SL}$$

$\gamma_{SG}$  为固体表面张力， $\gamma_{LG}$  为液体表面张力， $\gamma_{SL}$  固体与液体的界面张力。

由杨氏方程可以推导出，接触角  $\theta$  越大，固体表面能越小，表面作用力也越小，相对难以粘结。

对于固体表面能的表征，除了测定接触角，还可以测定临界表面张力<sup>[6]</sup>。当液体的表面张力低于固体平面的临界表面张力时，则该液体能在该固体表面随意铺展和润湿；而高于固体平面的临界表面张力时，则形成不连续的液滴，其接触角大于零。临界表面张力是判断固体表面能大小的一种经验值，具有实用性。表 1.3 列出了常见高分子固体平面的临界表面张力。

表 1.3 常见高分子固体平面的临界表面张力[mN/m]

固体表面	临界表面张力	固体表面	临界表面张力
聚四氟乙烯	18	聚乙烯醇	37
聚三氟乙烯	22	聚甲基丙烯酸甲酯	39 ~ 43
聚三氟氯乙烯	31	聚氯乙烯	39
聚乙烯	31	尼龙 66	46
聚苯乙烯	33 ~ 42	聚酯纤维	43
聚丙烯	28 ~ 32		



Degree papers are in the “[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)”.

Fulltexts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to [etd@xmu.edu.cn](mailto:etd@xmu.edu.cn) for delivery details.